

Über das 3-OXO-2-(4-Amino-Phenyl)-Indolenin

Gekürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

MAX BOHNY
aus Frenkendorf

1959

München 1966

Mikrokopie GmbH München



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UEBER DAS 3-OXO-2-(4-AMINO-PHENYL)-INDOLENIN

Gekürzte Fassung der

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

M a x B o h n y

aus

Frenkendorf

München, 1966

Mikrokopie GmbH München

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. R. Wizinger und
P.D. Dr. S. Fallab.

Basel, den 23. Juni 1959

Prof. Dr. Rud. Geigy
Dekan



Herrn Max Bohny wurde von der Philosophisch-Naturwissen-
schaftlichen Fakultät der Universität Basel am 23. Juni 1959
erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 23. Juni 1959 ge-
nehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die voll-
inhaltliche Arbeit mit dem Titel

Ueber das 3-Oxo-2-(4-amino-phenyl)-indolenin

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel
2. in der Universitätsbibliothek Basel
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern

Meinen lieben Eltern

Meiner lieben Frau

Es ist mir ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle
meinem hochverehrten Lehrer,

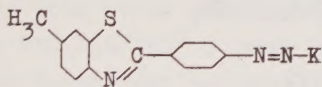
Herrn Professor Dr. R. Wizinger,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und unter
dessen angenehmer Leitung diese ausgeführt werden
durfte, für die wertvollen Ratschläge und Hinweise
herzlich zu danken.

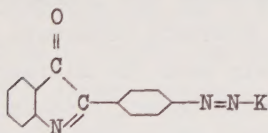
THEORETISCHER TEIL

In der ungekürzten Fassung meiner Dissertation wird zunächst ein knapper Ueberblick über die verschiedenen Typen substantiver Farbstoffe gegeben. Bekanntlich gehört die Mehrzahl der substantiven Farbstoffe zur Klasse der Dis- und Polyazofarbstoffe, welche sich von Benzidin und einigen anderen p-Diaminen ableiten. Es gibt jedoch eine ganze Anzahl substantiver Farbstoffe, die keine Disazofarbstoffe sind. Substantivität wird bei sehr verschiedenen Körperklassen beobachtet. Voraussetzung ist nicht das Vorliegen von zwei zueinander in Konjugation stehenden Azogruppen, sondern das Vorliegen eines hinreichend ausgedehnten koplanaren Systems. Substantiv sind z.B. Monoazofarbstoffe aus diazotiertem Dehydrothiitoluidin und seiner Mono-sulfosäure. Da auch das Primulin, welches zwar kein Azofarbstoff ist, aber den Benzthiazolrest zweimal enthält, substantiv ist, begünstigt der Benzthiazolrest offensichtlich den substantiven Charakter.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war es nun, Monoazofarbstoffe zu synthetisieren, welche sich von denjenigen aus Dehydrothiitoluidin dadurch unterscheiden, dass das ring-schliessende Schwefelatom durch eine Carbonylgruppe ersetzt ist:



Farbstoffe aus Dehydro-thio-p-toluidin



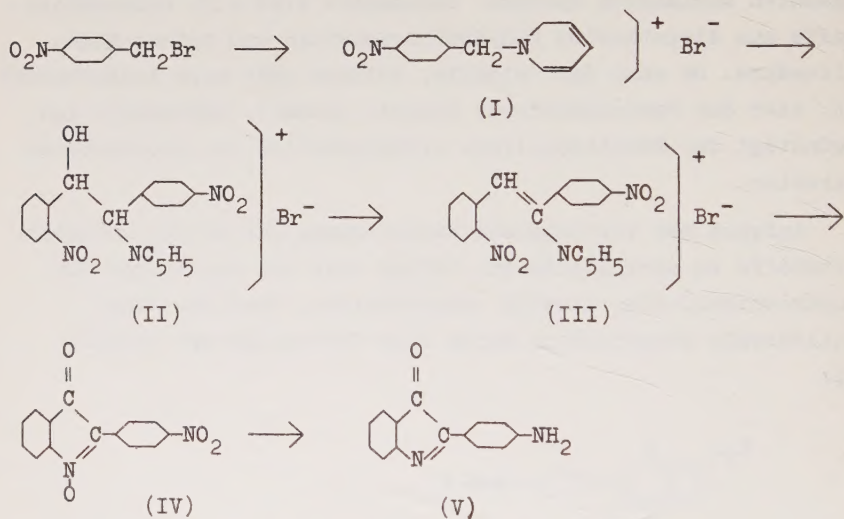
Geplanter Typus

K = passive Komponente

Es soll untersucht werden, wie sich der Ersatz von -S- durch -CO- auf die Farbe und Substantivität der Azofarbstoffe und auch auf die Farbe des zugrundeliegenden Amins, des 3-Oxo-2-(4-amino-phenyl)-indolenins auswirkt.

Schon 1923 hatte V.E. Herzog (Dissertation Basel 1923) versucht, dieses Amin durch Behandeln von α -Isatinanilid mit Anilinchlorhydrat zu erhalten. Die Versuche führten jedoch nicht zum Erfolg.

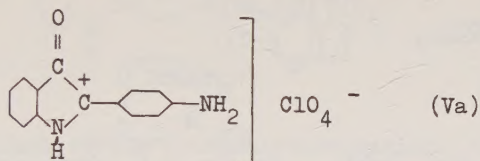
Erfolgversprechend schien uns der Weg über das 2-(4-Nitrophenyl)-isatogen, dessen Darstellung 1951 von Fr. Kröhnke (B. 84, 938 [1951]) beschrieben wurde. Dabei wird p-Nitrobenzylpyridiniumbromid (I) durch Kondensation mit o-Nitrobenzaldehyd zu p-Nitrobenzylpyridinium-äthanol-bromid (II) umgesetzt. Dieses geht durch Erhitzen in [p-Nitro- ω -(o-nitrophenyl)- α -styryl]pyridinium-bromid (III) über, welches in sodaalkalischer Lösung beim Erwärmen 2-(4-Nitrophenyl)-isatogen (IV) liefert:



Dieses Isatogen (IV) wird nach Béchamps mit Eisenpulver und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, wobei gleichzeitig sowohl die N-Oxyd- als auch die Nitrogruppe reduziert wird und das 3-Oxo-2-(4-aminophenyl)-indolenin (V) entsteht. Durch Ausäthern der Reduktionslösung erhält man ein dunkelbraunes Pulver, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan einen Smp. von 173 bis 175° C aufweist. Auffallend ist die ausgeprägte positive Solvatochromie:

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ in m μ	subjektive Lösungsfarbe
Ligroin	484	orangerot
Tetrachlor- kohlenstoff	488	orangerot
Benzol	512	rot
Aether	528	purpur
Aethanol	542	violett
Pyridin + H ₂ O	548	violett
Eisessig	574	blauviolett

Das freie Amin ist recht empfindlich und gibt daher un-
schöne Analysenresultate. Dagegen gibt das gut kristallisieren-
de tiefblaue Perchlorat stimmende Werte.



In Eisessig mit wenig Perchlorsäure: tiefblau $\lambda_{\max}$ 592m μ
Das blaue Perchlorat lässt sich auch durch Reduktion des
2-(4-Nitrophenyl)-isatogens mit Eisessig und Zinkstaub, Ausäthern
der mit Wasser verdünnten Lösung und Versetzen der neutral ge-
waschenen und getrockneten ätherischen Lösung mit 70%iger Ueber-
chlorsäure darstellen. Es liegt nach Umkristallisieren aus Eis-
essig in Form eines dunkelblauen mikrokristallinen Pulvers vor,
das bei 289 bis 290° C unter Zersetzung schmilzt.

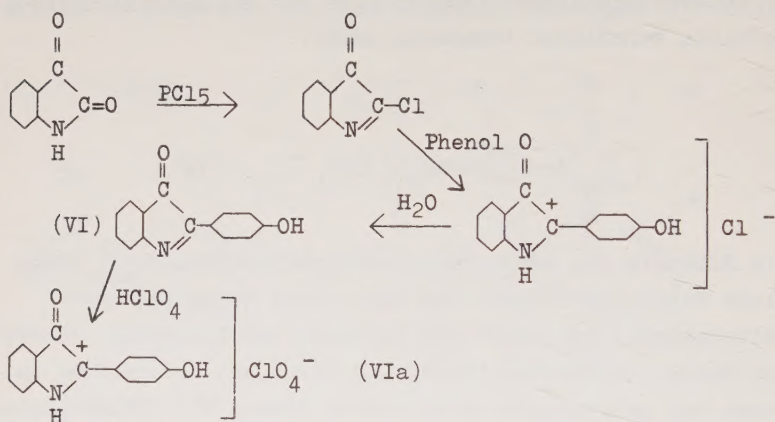
Das Perchlorat der Aminoverbindung löst sich in Eisessig
blauviolett [$\lambda_{\max}$ 570-579m μ], beim Verdünnen mit Wasser wird
die Lösung blautichig rot [$\lambda_{\max}$ ca. 530m μ]; beide Lösungen
werden aber beim Zusatz von Perchlorsäure rein blau [$\lambda_{\max}$ 592m μ].
Die Erklärung dieser Erscheinung mag darin liegen, dass schon
in Eisessig und noch mehr bei Anwesenheit von Wasser eine teil-
weise Spaltung des Perchlorates einsetzt, die durch die Anwe-
senheit von überschüssiger Perchlorsäure verhindert wird.

Die tiefen Farben des freienamins und seines Perchlorates
scheinen zunächst überraschend. Es erschien daher geboten, den
bathochromen Einfluss von Auxochromen in der 3-Oxo-2-phenyl-

indolenin-Reihe zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden die folgenden Vergleichssubstanzen hergestellt:

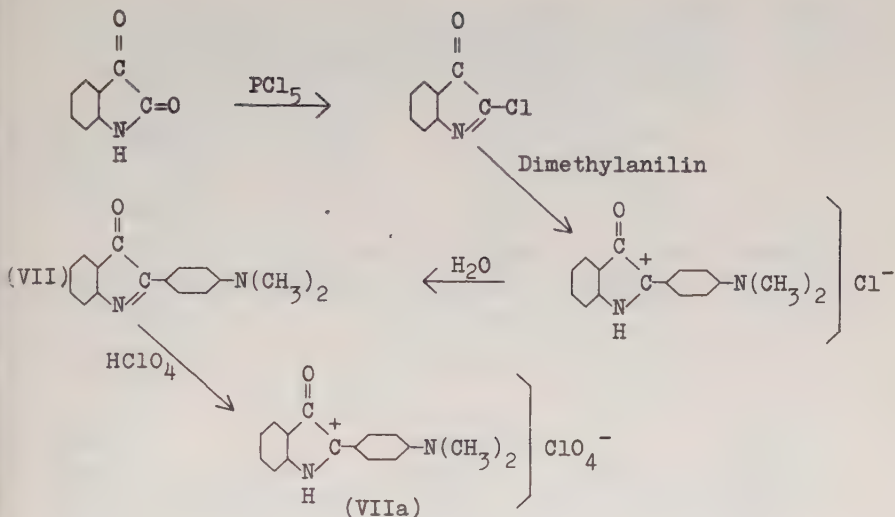
1. 3-Oxo-2-(4-hydroxyphenyl)-indolenin und dessen Perchlorat (VI)
2. 3-Oxo-2-(4-dimethylaminophenyl)-indolenin und dessen Perchlorat (VII)
3. 3-Oxo-2-phenyl-indolenin und dessen Perchlorat (VIII) .

1. Die Verbindung (VI) ist nach den Angaben von J. van Alphen [R. 60, 149 (1941)] aus Isatin über das Isatinchlorid durch Kondensation mit Phenol erhältlich:



Nach Umkristallisation aus Eisessig liegt sie in Form von messingglänzenden Kristallen vom Smp. 234 bis 235°C vor. Das Perchlorat (VIa) wird durch tropfenweises Versetzen der essigsäuren Lösung der freien Oxyverbindung mit 70%iger Perchlorsäure in Form von dunkel rotbraunen Kristallen, die bei 225 bis 226°C unter Zersetzung schmelzen, erhalten.

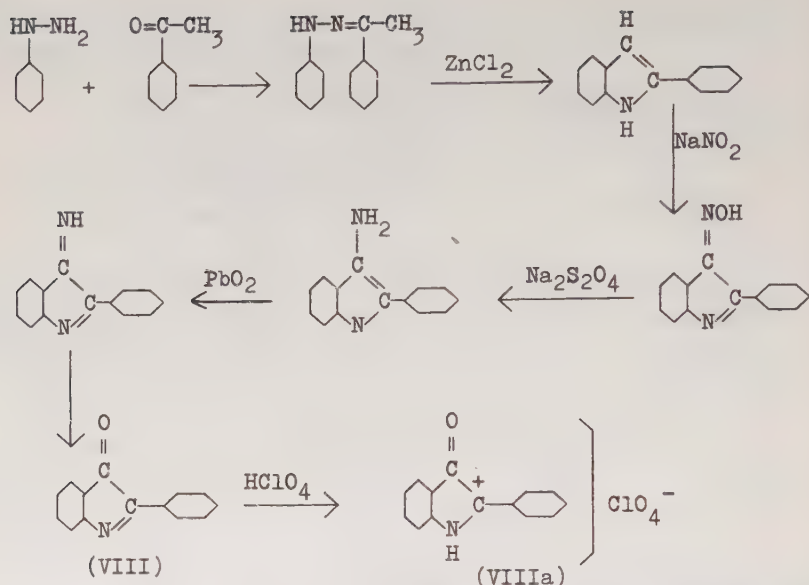
2. Die Verbindung (VII) wird analog wie die Verbindung (VI) nach den Angaben von J. van Alphen [R. 60, 150 (1941)] aus Isatin über das Isatinchlorid und Kondensation mit Dimethylanilin gewonnen:



Nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff liegt sie in Form blauschwarzer Kristalle vom Smp. 168 bis 169° C vor. Das Perchlorat wird durch Versetzen der äthanolischen Lösung der freien Base mit 70%iger Perchlorsäure in Form von dunkelblauen, messingglänzenden Nadeln, die bei 235 bis 236° C unter Zersetzung schmelzen, erhalten.

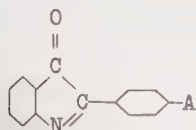
Die Eisessiglösung der freien Dimethylaminoverbindung weist die gleiche Farbe auf wie das entsprechende Perchlorat (zwei Maxima bei 605±5/650mμ). Hier tritt also schon mit Eisessig Salzbildung ein.

3. Die Verbindung (VIII) wird aus Phenylindol, das aus Phenylhydrazin und Acetophenon nach der klassischen Fischer'schen Methode hergestellt wird, über 3-Isonitroso-, 3-Amino-, 3-Imino-2-phenyl-indolenin gewonnen:

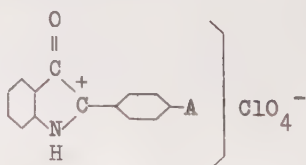


Nach Umkristallisation aus einem Benzol/Petroläthergemisch liegt sie in Form von orangeroten Kristallen vom Smp. 99 bis 100°C vor. Die Synthese der Verbindung (VIII) ist 1912 von L. Kalb und J. Bayer [B. 45, 2151 (1912)] durchgeführt worden. Das Perchlorat wird durch Versetzen der essigsäuren Lösung des 3-Oxo-2-phenylindolenins mit 70%iger Perchlorsäure in Form eines rotbraunen mikrokristallinen Pulvers, das bei 215 bis 216°C unter Zersetzung schmilzt, erhalten.

Ueber die Lage der Absorptionsmaxima der freien Indolenine in Aether (Typ I) und deren Perchlorate in Eisessig (Typ II) orientiert die folgende kleine Zusammenstellung:



Typ I



Typ II

A	Typ I in Aether	Typ II in Eisessig
H	430 mμ, orangerot	ca.450 mμ, gelb
OH	475 mμ, orangerot	524 mμ, rotorange
NH ₂	528 mμ, purpur	592 mμ, blau
N(CH ₃) ₂	535 mμ, rotviolett	605±5/650 mμ, blau

Wie die Amino- zeigt auch die Dimethylaminoverbindung des Typs I eine ausgesprochene positive Solvatochromie:

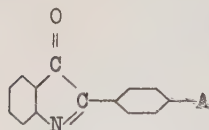
Lösungsmittel	subjektive Lösungsfarbe
Ligroin	bordeaux
Aether	rotviolett
Benzol	violett
Chloroform	blau
Tetrachlorkohlenstoff	violett
Methanol	rotviolett
Pyridin	violett
Pyridin + Wasser	blau

Weniger ausgesprochen tritt Solvatochromie in Erscheinung beim Hydroxyderivat. Die Farbtöne variieren von orangegelb in Ligroin bis nach rotorange in Pyridin. Interessant ist aber der Farbumschlag von rotorange nach blau bei Zusatz von wenig Wasser zur Pyridinlösung. Offensichtlich tritt Salzbildung ein, d.h. aus dem mässig starken Auxochrom OH wird das sehr starke Oxeniat-auxochrom O⁻. Dieses ist bekanntlich an farbvertiefendem Einfluss der Aminogruppe etwas überlegen. Den gleichen Farbumschlag nach blau beobachtet man auch bei Zugabe von Natronlauge zur alkoholischen Lösung. Das auxochromfreie 3-Oxo-2-phenyl-indolenin zeigt nur minime Solvatochromie.

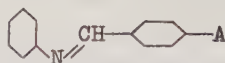
Die vorstehenden Angaben zeigen, dass das Oxo-phenyl-indolenin ein stark auxochromempfindliches System ist. Es ist weitaus empfindlicher als die entsprechenden Azobenzol-, Anthrachinon- oder Triphenylcarbenium-Chromogene.

Ohne Zweifel ist die ringschliessende Carbonylgruppe für die starke Auxochromempfindlichkeit verantwortlich. Dies geht

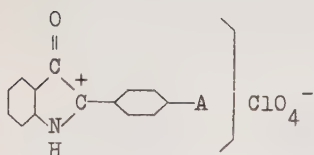
aus der Gegenüberstellung von auxochromhaltigen Oxo-phenyl-indoleninen (Typ I) und den entsprechend substituierten Benzal-anilinen (Typ Ia) bzw. deren Perchloraten (Typ II und IIa) her-
vor:



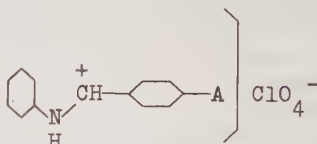
Typ I



Typ Ia



Typ II

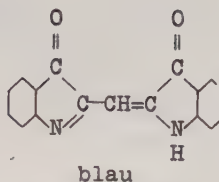
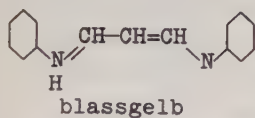


Typ IIa

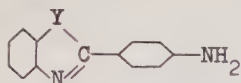
A	in Aether		in Eisessig	
	I	Ia	II	IIa
H	430 mμ gelb	314 mμ farblos [IX]	450 mμ gelb	330 mμ farblos
OH	475 mμ rotorange	316 mμ farblos [X]	524 mμ purpur	366 mμ gelblich
N(CH ₃) ₂	535 mμ violett	346 mμ farblos [XI]	650 mμ blau	438 mμ gelb

Die Schiff'sche Base aus p-Aminobenzaldehyd und Anilin liess sich nicht in reiner Form fassen und konnte somit nicht zum Vergleich mit dem 3-Oxo-2-(4-aminophenyl)-indolenin herangezogen werden. Trotz dieser Lücke lässt sich aber ein mit dem CO-Ringschluss verbundener stark bathochromer Effekt feststellen. Er ist bei den Perchloraten noch ausgeprägter als bei den nicht salzartigen Derivaten. Dieser stark bathochrome Effekt kann auch beim Uebergang der Schiff'schen Base aus Anilin und Malondialdehyd, die blassgelb ist, in die entsprechende blaue Bis-carbonylverbindung, das Anilblau [P. Seidel, B. 76, 909

(1943)], beobachtet werden:



Das 3-Oxo-2-(4-aminophenyl)-indolenin kann als mit -CO- ringgeschlossenes 4-Amino-benzalanilin angesehen werden. Ebenso können 2-(4-Aminophenyl)-benzimidazol, -benzoxazol und -benzthiazol als mit -NH-, -O- und -S- ringgeschlossenes 4-Amino-benzalanilin betrachtet werden:



Y	$\lambda_{\max}$ in Aether
S [XII]	340 m μ
O [XIII]	322 m μ
NH [XIV]	318 m μ

Diese Tabelle zeigt, dass der bathochrome Effekt mit zunehmender basizitätsverstärkender Wirkung des ringschliessenden Gliedes - hier eines Auxochroms - abnimmt. Es liegt hier somit die gleiche Erscheinung vor wie bei der Inversion der Auxochrome. Unter der Inversion der Auxochrome versteht man die farbaufhellende Wirkung einer direkten Verknüpfung eines Auxochromes mit einem Chromophor, während bei Dazwischenschaltung eines Benzolringes Farbvertiefung zu beobachten ist.

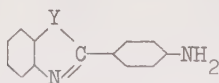
Es interessierte uns nun, das 3-Oxo-2-(4-aminophenyl)-indolenin als aktive Komponente für Azofarbstoffe zu prüfen. Es lässt sich in üblicher Weise bei 0 bis +5° C diazotieren. Merkwürdigerweise muss in einer Verdünnung von etwa 1:150 gearbeitet werden. Die Kupplung mit R-Säure verläuft normal und ist in kurzer Zeit beendet. Die braunstichig rote Lösung muss wegen der grossen Verdünnung mindestens auf die Hälfte eingedampft und dann zur Fällung des Farbstoffes mit einer gesättigten Natriumacetatlösung versetzt werden. Der Farbstoff fällt als amorphes braunrotes

Pulver aus; er löst sich in Wasser mit rotbrauner Farbe und weist ein $\lambda_{\max}$ von 498 m μ auf (Experimenteller Teil [XV]).

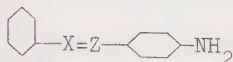
Bei Anwendung von 2-Naphthol als Kupplungskomponente lässt sich der Farbstoff durch Zusatz von Eisessig zur Kupplungslösung als braunorangefarbenes Pulver ausfällen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol liegt der Farbstoff analysenrein in Form zinnoberroter Blättchen vor. Je nach Trocknungsart stimmt die Analyse auf einen Wassergehalt von einem oder zwei Mol Wasser. Das $\lambda_{\max}$ verschiebt sich gegenüber dem Kupplungsprodukt mit R-Säure um 15 m μ nach kürzeren Wellen; es liegt bei 483 m μ [Experimenteller Teil (XVI)].

Die scheinbar überraschend helle Farbe dieser Azokörper, die aus einem ungewöhnlich tieffarbigen Amin entstanden sind, beruht auf der Umwandlung der endständigen Aminogruppe in eine chromophore Azogruppe. Das $\lambda_{\max}$ des R-Säure-Kupplungsproduktes entspricht demjenigen des Farbstoffes aus 4-Aminodiphenyl.

Um den Einfluss des -CO-Ringschlusses auf die Substantivität der Azofarbstoffe näher untersuchen zu können, wurden Amine folgender allgemeiner Typen



und



	Y
(XII)	S
(XIII)	O
(XIV)	NH
(XX/3)	CH=CH

	X	Z
XXII/2	-N=	=N-
	-N=	=CH-
	-CH=	=N-
XXIII/4	-CH=	=CH-

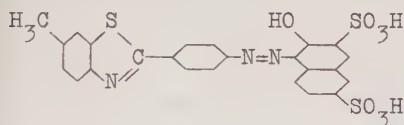
und ausserdem 4-Aminodiphenyl hergestellt, mit R-Säure gekuppelt und die Azokörper auf ihre Substantivität geprüft. Die untersuchten Farbstoffe sind also Kupplungsprodukte der folgenden Amine mit R-Säure:

Farbstoff	Y	X	Z
(XVII)	O		
(XVIII)	S		
(XIX)	NH		
(XX)	CH=CH		
(XV)	CO		
(XXI)		N	CH
(XXII)		N	N
(XXIII)		CH	CH
(XXIV)		CH	N
(XXV)	aus 4-Aminodiphenyl		

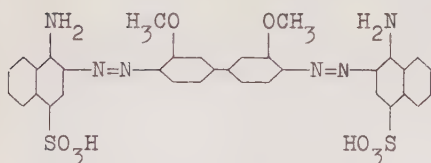
Ueber die Herstellung, Schmelzpunkte und Lösungsfarben der

Amine gibt der experimentelle Teil Aufschluss.

Als bekannte Vergleichsfarbstoffe wurden das Thiorubinol [Experimenteller Teil (XXVI)] und das Benzopurpurin 10 B (XXVII) herangezogen:



Thiorubinol (XXVI)



Benzopurpurin 10 B (XXVII)

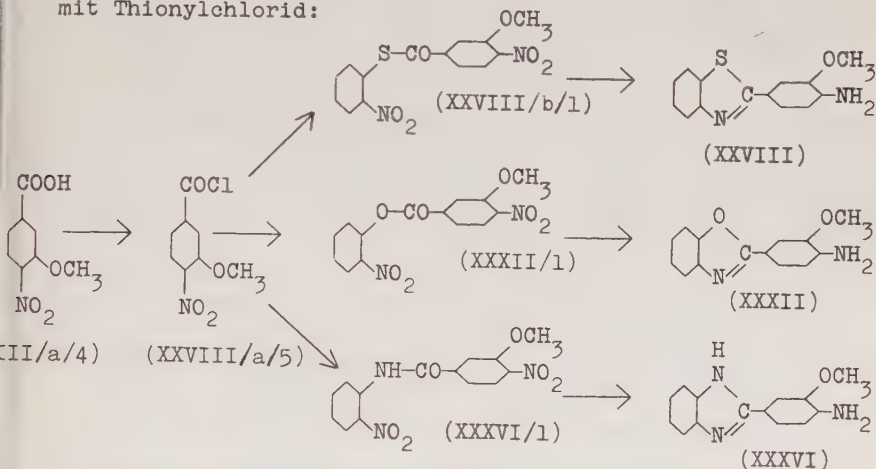
Die Substantivitätsprüfungen auf Baumwolle wurden für alle Farbstoffe unter gleichen Bedingungen in einem Dyeometer durchgeführt, nämlich bei einem Flottenverhältnis von 1:25 mit 1% Farbstoff und 20% Natriumsulfat. Es wurde bei 40° C in die Flotte eingegangen; nach 20 Minuten wurde die Temperatur auf 60° C, nach 40 Minuten auf 80° C und nach 60 Minuten auf 95° C erhöht. Nach 80 Minuten wurde abgebrochen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst; die Rubrik "subjektiver Farbeindruck" bezieht sich auf die Farbtöne der wässrigen Lösung:

Farbstoff	λ_{max} in m μ	subjektiver Farbeindruck	max. Subst. in Prozenten	Temp. in °C	Zeit in Minuten
(XVII)	506	rot	33,6	60	40
(XVIII)	506	rot	29,9	60	40
(XIX)	502	rot	88,5	40	20
(XX)	512	purpurst. rot	42,4	60	40
(XV)	498	rot	13,5	40	20
(XXI)	492	orangerot	8,4	40	20
(XXII)	486	orangerot	6,0	95	80
(XXIII)	522	purpur	70,6	40	20
(XXIV)	522	purpur	12,0	40	20
(XXV)	498	rot	29,6	40	20
(XXVI)	522	purpur	48,6	60	40
(XXVII)		purpur	94,4	95	80

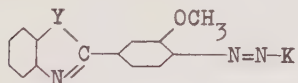
Die obige Tabelle zeigt, dass alle untersuchten Farbstoffe, auch das Thiorubinol, wesentlich schwächer substantiv sind als Benzopurpurin 10 B. Im Gegensatz zu Benzopurpurin 10 B, das bei 95° C den höchsten Punkt seiner Aufziehkurve erreicht, erreichen die übrigen Farbstoffe ihr Maximum bei wesentlich tieferen Temperaturen, nämlich im Bereich zwischen 40 und 60° C. Bei höheren Temperaturen lässt bei den meisten die Transparenz der Flotte wieder nach, d.h. der Farbstoff geht wieder von der Faser. Das bedeutet, dass diese Farbstoffe eine schlechte Kochechtheit aufweisen. Einzig die Farbstoffe (XV) und (XXII) bilden eine Ausnahme. Beachtenswert beim neuen Farbstoff (XV) ist, dass er sein Substantivitätsmaximum schon nach 20 Minuten bei 40° C erreicht und dann bei Temperatursteigerung praktisch keinen Farbstoff mehr in die Flotte abgibt (vgl. Tabelle in der ungekürzten Fassung). Geeignete Zusätze könnten möglicherweise das Rendement erheblich verbessern.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung, wie sich die 4'-Amine des Phenyl-benzthiazols, -benzoxazols und -benzimidazols als aktive Komponenten verhalten, wenn in 3'-Stellung eine Methoxygruppe eingeführt wird. Wenn diese Amine diazotiert und mit R-Säure gekuppelt werden, so erhält man Farbstoffe, die zur Komplexbildung befähigt sind. Die Synthese dieser Produkte verlief nach den klassischen Methoden zur Herstellung von 2-Aryl-benzthiazolen, -benzoxazolen und

-benzimidazolen. Als neuer Baustein wurde aber das 4-Nitro-3-methoxy-benzoylchlorid benötigt. Dieses wurde auf folgende Weise erhalten: 4-Nitro-m-kresol wurde in alkoholischer Lösung in das Kaliumsalz umgewandelt; das lufttrockene Präparat wurde mit unverdünntem Dimethylsulfat bei 105° C methyliert, die Kernmethylgruppe mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Calciumchlorid zur Carboxylgruppe oxydiert und die freie Säure durch Umkristallisieren aus o-Dichlorbenzol gereinigt. Die Ueberführung in das Säurechlorid erfolgte in üblicher Weise mit Thionylchlorid:



Allgemeine Konstitution der neuen Farbstoffe:



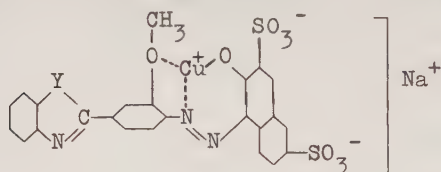
K = R-Säure (2-Naphthol-3,6-disulfonsäure)

Farbstoff	Y	$\lambda_{\max}$ in m μ	subjektiver Farbeindruck	max. Subst. in Prozenten	Temp. in °C	Zeit in Min.
(XXIX)	S	524	purpur	27,5	60	40
(XXXIII)	O	526	purpur	23,6	60	40
(XXXVII)	NH	510	purpurst.rot	50,5	40	20

Diese Tabelle zeigt, dass die Methoxygruppe zwar eine Verschiebung des $\lambda_{\max}$ um 6 bis 22 m μ bedingt, dass aber die Substantivität um beinahe 40% abnimmt. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Farbstoffe bei Temperaturerhöhung des Färbebades eine

grössere Haftfestigkeit auf der Faser zeigen.

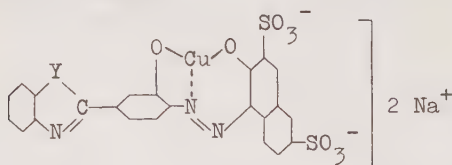
Als Komplexe wurden lediglich die Kupferkomplexe dargestellt. Dabei wurden zwei Methoden angewandt. Einmal wurde das Farbsalz einfach in Wasser mit Kupfersulfat zum Sieden erhitzt. Nach dieser schonenden Methode ist erfahrungsgemäss keine Abspaltung der Methylgruppe zu erwarten. Den entstandenen Komplexen kann somit folgende Struktur zugewiesen werden:



Farbstoff	Y
(XXX)	S
(XXXIV)	O
(XXXVIII)	NH

Die Nuancen bewegen sich zwischen purpur und blauviolett.

Das andere Mal wurde das Farbsalz im Oelbad auf 130° C zusammen mit Kupferacetat und Acetamid erhitzt. Dabei ist entmethylierende Kupferung zu erwarten. Die Konstitution der Komplexe wäre demnach



Farbstoff	Y
(XXXI)	S
(XXXV)	O
(XXIX)	NH

Derartige Komplexe sind bekanntlich beständiger als diejenigen, in denen die Methylgruppe nicht abgespalten ist. Die Farbnuancen in dieser Reihe bewegen sich zwischen purpur und blaustichig violett.

Mit diesen Farbstoffen ist eine bisher noch unbekannte Gruppe komplexbildender Azofarbstoffe mit heterocyclischen Endgliedern gefunden worden. Es wäre dringend zu wünschen, wenn diese Untersuchung fortgesetzt würde.

EXPERIMENTELLER TEIL

Im Folgenden wird ein kurzer Ueberblick über das neugeschaffene und nachgearbeitete Material gegeben. Zur Nacharbeitung ist Einsichtnahme in die ungekürzte Fassung empfohlen.

3-Oxo-2-(4-aminophenyl)-indolenin

(I) p-Nitro-benzyl-pyridinium-bromid - Nach Fr. Kröhnke, B. 67, 656 (1934)

(II) p-Nitro-benzyl-pyridinium-äthanol-bromid - Nach Fr. Kröhnke, B. 84, 396 (1951). Umkristallisieren aus Aethanol bewirkt Zersetzung in die Komponenten.

(III) [p-Nitro- ω -(o-nitrophenyl)- α -styryl]-pyridinium-bromid - Nach Fr. Kröhnke, B. 84, 937 (1951).

(IV) 2-(4-Nitrophenyl)-isatogen - Nach Fr. Kröhnke, B. 84, 938 (1951).

(V) 3-Oxo-2-(4-aminophenyl)-indolenin - Aus (IV) durch Reduktion mit Eisenpulver und Salzsäure. Rotbraunes Pulver aus Cyclohexan. Smp. 174 bis 175° C. Lösungsfarben: Aethanol + Wasser gelb, Tetrachlorkohlenstoff orangerot ($\lambda_{\max}$ 488 m μ), Ligroin orangerot ($\lambda_{\max}$ 484 m μ), Benzol rot, Aether carminrot, Methanol bordeaux, Pyridin rotstichig violett, Aethanol blaustichig violett ($\lambda_{\max}$ 542 m μ), Pyridin + Wasser violett ($\lambda_{\max}$ 548 m μ), Eisessig blau ($\lambda_{\max}$ 574 m μ), Aethanol + Salzsäure blau, Chloroform blau.

(Va) 3-Oxo-2-(4-aminophenyl)-indolenin-perchlorat - Aus (V) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Versetzen der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes mit 70%iger Perchlorsäure. Dunkelblaues bis schwarzes Kristallpulver aus Eisessig. Schmelzpunkt: 289 bis 290° C.

$C_{14}H_{11}O_5N_2Cl$	berechnet:	C 52,10%	H 3,44%
(322,7)	gefunden:	C 52,17%	H 3,47%

Löslichkeit in: Aether, Benzol und kaltem Wasser unlöslich, heissem Wasser spurenweise (blau), Aethanol leicht (intensiv blau), Schwefelsäure leichtlöslich (braun).

(VI) 3-Oxo-2-(4-hydroxyphenyl)-indolenin - Nach J. van Alphen, R. 60, 149 (1941). Lösungsfarben in: Methanol blassgelb, Aethanol gelb, Ligroin orangegelb, Aether rotorange, Benzol rotorange, Pyridin rotorange, Eisessig rotorange, Chloroform blassrosa, Pyridin + Wasser blau, Aethanol + Natronlauge blau.

Farbstoff	λ_{max} in m μ	subjektiver Farbeindruck	max. Subst. in Prozenten	Temp. in °C	Zeit in Minuten
(XVII)	506	rot	33,6	60	40
(XVIII)	506	rot	29,9	60	40
(XIX)	502	rot	88,5	40	20
(XX)	512	purpurst. rot	42,4	60	40
(XV)	498	rot	13,5	40	20
(XXI)	492	orangerot	8,4	40	20
(XXII)	486	orangerot	6,0	95	80
(XXIII)	522	purpur	70,6	40	20
(XXIV)	522	purpur	12,0	40	20
(XXV)	498	rot	29,6	40	20
(XXVI)	522	purpur	48,6	60	40
(XXVII)		purpur	94,4	95	80

Die obige Tabelle zeigt, dass alle untersuchten Farbstoffe, auch das Thiorubinol, wesentlich schwächer substantiv sind als Benzopurpurin 10 B. Im Gegensatz zu Benzopurpurin 10 B, das bei 95° C den höchsten Punkt seiner Aufziehkurve erreicht, erreichen die übrigen Farbstoffe ihr Maximum bei wesentlich tieferen Temperaturen, nämlich im Bereich zwischen 40 und 60° C. Bei höheren Temperaturen lässt bei den meisten die Transparenz der Flotte wieder nach, d.h. der Farbstoff geht wieder von der Faser. Das bedeutet, dass diese Farbstoffe eine schlechte Kochechtheit aufweisen. Einzig die Farbstoffe (XV) und (XXII) bilden eine Ausnahme. Beachtenswert beim neuen Farbstoff (XV) ist, dass er sein Substantivitätsmaximum schon nach 20 Minuten bei 40° C erreicht und dann bei Temperatursteigerung praktisch keinen Farbstoff mehr in die Flotte abgibt (vgl. Tabelle in der ungekürzten Fassung). Geeignete Zusätze könnten möglicherweise das Rendement erheblich verbessern.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung, wie sich die 4'-Amine des Phenyl-benzthiazols, -benzoxazols und -benzimidazols als aktive Komponenten verhalten, wenn in 3'-Stellung eine Methoxygruppe eingeführt wird. Wenn diese Amine diazotiert und mit R-Säure gekuppelt werden, so erhält man Farbstoffe, die zur Komplexbildung befähigt sind. Die Synthese dieser Produkte verlief nach den klassischen Methoden zur Herstellung von 2-Aryl-benzthiazolen, -benzoxazolen und

(VIIIa) 3-Oxo-2-phenyl-indolenin-perchlorat - Lösung von (VIII/7) in Eisessig versetzen mit 70%iger Perchlorsäure. Rotbraunes Kristallpulver aus Eisessig in Gegenwart von wenig Perchlorsäure. Smp. 217 bis 218° C

(IX) Benzal-anilin - Nach J. Wiley, Organic Syntheses, coll. vol. I, 80.

(X) 4-Oxy-benzal-anilin - In Anlehnung an M. Herzfeld, B. 10, 1271 (1877). Aethanolische Lösung von p-Oxy-benzaldehyd versetzen mit Anilin. Weisse bis gelbliche Blättchen aus Aethanol. Smp. 195 bis 196° C.

(XI) p-Dimethylamino-benzal-anilin - Nach F. Sachs, W. Lewin, B. 35, 3573 (1902). Lösungsfarben in: Aethanol citronengelb, Aethanol + Salzsäure intensiv citronengelb, Eisessig intensiv citronengelb.

(XII) 2-(4-Aminophenyl)-benzthiazol aus

a) 2-(4-Nitrophenyl)-benzthiazol

1. o,o'-Dinitro-diphenyl-disulfid - Nach J. Wiley, Organic Syntheses, coll. vol. I, 220.
2. o,o'-Diamino-diphenyl-zinkmerkaptid - Nach M.T. Bogert, F.D. Snell, Am. Soc. 46, 1308 (1924).
3. o-Amino-thiophenol-chlorhydrat - Nach Diss. M. Wehrle, Universität Basel (1951).
4. p-Nitro-benzoesäure - Nach A. Michael, Th. H. Norton, B. 10, 580 (1877).
5. p-Nitro-benzoylchlorid - Nach H.Meyer, M. 22, 426 (1901)
6. 2-(4-Nitrophenyl)-benzthiazol - Kondensation von (XII/a/3) und (XIIa/5) in Pyridin. Hellgelbe Kristalle aus Aethanol. Smp. 225 bis 225,5° C.
 $C_{13}H_8O_2N_2S$ berechnet: C 60,92% H 3,15%
(256,3) gefunden: C 60,99% H 3,21%.
7. 2-(4-Aminophenyl)-benzthiazol-chlorhydrat - Reduktion von (XII/a/6) mit Eisenpulver und Salzsäure. Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung. Gelbes Chlorhydrat. Smp. 194 bis 197° C.

b) p-Nitro-benzoesäure-o-nitro-thiophenol-ester

1. o-Nitro-thiophenol - Nach H. Lecher, K. Simon, B. 55, 2426 (1921).
2. p-Nitro-benzoesäure-o-nitro-thiophenol-ester - Kondensation von (XII/b/1) mit p-Nitro-benzoylchlorid durch Zusammenschmelzen. Blassgelbe Nadeln aus Aethanol. Smp. 151 bis 152° C.

$C_{13}H_8O_5N_2S$	berechnet:	C 51,31%	H 2,65%
(304,3)	gefunden :	C 51,37%	H 2,68%

3. 2-(4-Aminophenyl)-benzthiazol - Cyclisierende Reduktion von (XII/b/2) mit Stannochlorid und Salzsäure. Ueberführen in die freie Base durch Zugabe eines Ueberschusses an Natronlauge. Blassgelbe Nadeln aus Aethanol/Wasser. Smp. 152 bis 153° C. (Beilstein 80° C).

(XIII) 2-(4-Aminophenyl)-benzoxazol

1. p-Nitro-benzoesäure-o-nitro-phenyl-ester - Nach O. Kym, B. 33, 2847 (1900). Bräunlichgelbe Nadeln aus Aethanol. Smp. 139-140° C.
2. 2-(4-Aminophenyl)-benzoxazol - Nach O. Kym, B. 33, 2847 (1900). Weisse Nadeln aus Aethanol-Wasser. Smp. 175 bis 176° C.

(XIV) 2-(4-Aminophenyl)-benzimidazol

1. p-Nitro-benzoesäure-o-nitranilid - Nach O. Kym, B. 33, 2848 (1900). Intensiv gelbe Blättchen aus Eisessig. Smp. 219-219,5° C.
2. 2-(4-Aminophenyl)-benzimidazol - Nach O. Kym, B. 33, 2848 (1900). Beigefarbene Nadeln aus Aethanol/Wasser. Smp. 241 bis 242° C.

(XV) 1-(3-Oxoindoleninyl-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure - (V) diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure. Rotbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser rotbraun, Wasser + Salzsäure rotbraun, Natronlauge orangebraun, konz. Schwefelsäure carminrot, Schwefelsäure + Wasser rotbraun.

(XVI) 1-(3-Oxoindoleninyl-benzol-4-azo)-2-naphthol - (V) diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol. Zinnoberrote Nadeln aus Benzol. Smp. 219 bis 220° C.

Nach Trocknung bei 0,02 mm Hg und 80° C:

$C_{24}H_{19}O_4N_3$ (2 Mol Wasser)	berechnet:	C 69,72%	H 4,64%
(413,4)	gefunden:	C 69,44%	H 4,70%

Nach Trocknung im Schweinchen über P_2O_5 bei 150° C:

$C_{24}H_{17}O_3N_3$ (1 Mol Wasser)	berechnet:	C 72,90%	H 4,34%
(397,4)	gefunden:	C 72,97%	H 4,63%

Lösungsfarben in: Wasser unlöslich, Wasser + Aethanol orangegelb,
Wasser + Salzsäure orangerot, Natronlauge orangefarben, konz.
Schwefeläsure carminrot, Schwefelsäure + Wasser carminstichig rot.

(XVII) 1-(Benzoxazolyl-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure -

(XIII) diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure.
Rotbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser carminrot, Wasser +
Salzsäure orangefarbener Niederschlag, Natronlauge violettstichig
roter Niederschlag, konz. Schwefeläsure intensiv carminrot,
Schwefeläsure + Wasser orangefarbener Niederschlag.

(XVIII) 1-(Benzthiazolyl-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfon-
säure - (XII) diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-di-
sulfonsäure. Violettbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser
carminrot, Wasser + Salzsäure hell carminrot, Natronlauge car-
minrot, konz. Schwefelsäure hell carminrot mit rotem Ablauf,
Schwefeläsure + Wasser orangerot.

(XIX) 1-(Benzimidazolyl-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfon-
säure. - (XIV) diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-di-
sulfonsäure. Rotviolett Pulver. Lösungsfarben in: Wasser car-
minrot, Wasser + Salzsäure rotbrauner Niederschlag, Natronlauge
rotstichig carminrot, konz. Schwefeläsure intensiv carminrot,
Schwefelsäure + Wasser rotbrauner Niederschlag.

(XX) 1-(2-Chinolyl-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure -
1. p-Acetamino-acetophenon - Acetylieren von p-Amino-aceto-
phenon mit Acetanhydrid. Farblose Nadeln aus Wasser Smp.
170 bis 171° C.

2. (o-Nitro-benzyliden)-p-acetamino-acetophenon - Kondensation von (XX/1) mit o-Nitro-benzaldehyd in Aethanol. Gelbes Kristallpulver aus Aethanol. Smp. 231 bis 232° C.

$C_{17}H_{14}O_4N_2$	berechnet:	C	65,80%	H	4,55%
(310,3)	gefunden :	C	65,89%	H	4,61%

3. 2-(4-Aminophenyl)-chinolin - In Anlehnung an C.Goldschmidt, B. 28, 986 (1895). Cyclisierende Reduktion von (XX/2) mit Stannochlorid und Salzsäure. Ueberführen in die freie Base durch Ueberschichten der äthanolischen Lösung mit Natronlauge. Blassgelbe Nadeln aus Wasser. Smp. 135 bis 136° C.

4. 1-(2-Chinoly1-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure - (XX/3) diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure. Braunrotes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser carminrot, Wasser + Salzsäure braunroter Niederschlag, Natronlauge hell carminrot, konz. Schwefelsäure carminrot, Schwefelsäure + Wasser orangefarbener Niederschlag.

(XXI) Phenylimid der 1-(Benzaldehyd-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure

1. 1-(Benzaldehyd-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure - p-Amino-benzaldehyd diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure. Rotbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser tiefrot, Wasser + Salzsäure orangerot, Natronlage stumpf carminrot, konz. Schwefelsäure rot, Schwefelsäure + Wasser orangerot.
2. Phenylimid von (XXI/1) - Kondensation von (XXI/1) mit Anilin in Aethanol. Dunkelrotes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser orangerot, Wasser + Salzsäure orangerot, Natronlauge stumpf carminrot, konz. Schwefelsäure rot mit violetter Ablauf, Schwefelsäure + Wasser orangerot.

(XXII) 1-(Azobenzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure

1. Diazo-aminobenzol - J. Wiley, Organic Syntheses, col. vol. II, 163.

2. p-Amino-azobenzol - G. Schultz, Farbstofftabellen I, Nr. 26
Gelbe Nadeln aus Aethanol/Wasser. Smp. 122 bis 123° C.
3. 1-(Azobenzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure - (XXII/2)
diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure.
Orangerotes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser orangerot, Was-
ser + Salzsäure rotbraun, Natronlauge rot, konz. Schwefel-
säure braun, Schwefelsäure + Wasser rotbraun.
- (XXIII) 1-(Styryl-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1. p-Nitro-benzylcyanid - Nach A. Vogel, Pract. org. Chem. 723.
 2. p-Nitro-phenyl-essigsäure - Nach A. Vogel, Pract.org.Chem., 123.
 3. p-Nitro-stilben - Kondensation von (XXIII/2) mit Benzal-
dehyd. Reinigung durch Auflösen in möglichst wenig Eisessig.
Gelbe Nadeln aus Aethanol. Smp. 150 bis 151° C.
 4. p-Amino-stilben - Nach P-Pfeiffer, S. Segiewskaja, B. 44,
1110 (1911).
 5. 1-(Styryl-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure -
(XXIII/4) diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-disul-
fonsäure. Violettes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser violett,
Wasser + Salzsäure violettbrauner Niederschlag, Natronlauge
lila, konz. Schwefelsäure carminrot, Schwefelsäure + Wasser
violettbrauner Niederschlag.
- (XXIV) 1-(Benzyliden-anilin-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1. 1-(Acetyl-anilin-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure - Acetyl-
p-phenylen-diamin diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-
disulfonsäure. Zimmetbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser
zinnoberrot, Wasser + Salzsäure stumpf zinnoberrot, Natron-
lauge orangerot, konz. Schwefelsäure gelbrot, Schwefelsäure
+ Wasser orangerot.
 2. 1-(Anilin-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure - Verseifen
von (XXIV/1) mit Schwefelsäure. Dunkelbraunes rotstichiges
Pulver. Lösungsfarben in: Wasser carminrot, Wasser + Salz-
säure orangebraun, Natronlauge rot, konz. Schwefelsäure orange-
braun, Schwefelsäure + Wasser orangebraun.

3. 1-(Benzyliden-anilin-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure -

Kondensation von (XXIV/2) mit Benzaldehyd in Pyridin. Dunkelbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser carminrot, Wasser + Salzsäure orangerot, Natronlauge rot, konz. Schwefelsäure orangerot, Schwefelsäure + Wasser orangerot.

(XXV) 1-(Diphenyl-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure -

p-Amino-diphenyl diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure. Violettstichig braunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser carminrot, Wasser + Salzsäure carminroter Niederschlag, Natronlauge hell carminrot, konz. Schwefelsäure intensiv rot mit violetter Ablauf, Schwefelsäure + Wasser carminroter Niederschlag.

(XXVI) 1-(Methyl-benzthiazolyl-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure - Nach DRP 35'790 (Frdl. 1, 535) mit einigen Verbesserungen. Rotbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser fuchsinrot, Wasser + Salzsäure gelbbrauner Niederschlag, Natronlauge blautichig fuchsinrot, konz. Schwefelsäure fuchsinrot, Schwefelsäure + Wasser gelbbrauner Niederschlag.

(XXVII) 2-(4-Amino-3-methoxy-phenyl)-benzthiazol aus

a) 2-(4-Nitro-3-methoxy-phenyl)-benzthiazol

1. 4-Nitro-m-kresol - Nach W. Staedel, A. Kolb, A. 259, 210 (1890) mit einigen Verbesserungen. Nitrieren von m-Kresol mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Eisessig bei höchstens -1° C. Trennung des Isomerengemisches mittels Wasserdampfdestillation. Intensiv gelbe Blättchen aus Aethanol. Smp. 56° C.
2. 4-Nitro-m-kalium-kresolat - Nach M. Schubert (Cassella), Privatmitteilung. Versetzen der äthanolischen Lösung von (XXVIII/1) mit alkoholischer Kalilauge. Rote Kristalle.
3. 4-Nitro-3-methoxy-toluol - Nach M. Schubert (Cassella) Privatmitteilung. Veräthern von (XXVIII/2) mit Dimethylsulfat bei 105° C. Gelbbraune Nadeln aus Ligroin. Smp. 57 bis 58° C.

4. 4-Nitro-3-methoxy-benzoesäure - Nach M.Schubert (Cassella) Privatmitteilung. Oxydation von (XXVIII/3) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Calciumchlorid. Fällen der freien Säure durch Ansäuern. Farblose Nadeln aus Dichlorbenzol. Smp. 225 bis 226° C.
5. 4-Nitro-3-methoxy-benzoylchlorid - Umsetzen von (XXVIII/4) mit Thionylchlorid bei Siedetemperatur. Blassgelbe Nadeln aus Ligroin. Smp. 63 bis 64° C.
6. 2-(4-Nitro-3-methoxy-phenyl)-benzthiazol - Kondensation von (XXVIII/5) mit o-Aminophenyl-chlorhydrat in Pyridin. Umkristallisieren aus Aethanol. Smp. 192 bis 193° C.
- | | | | | |
|-----------------------|--------------|--------|---|-------|
| $C_{14}H_{10}O_3N_2S$ | berechnet: C | 58,73% | H | 3,52% |
| (286,3) | gefunden : C | 58,83% | H | 3,59% |
7. 2-(4-Amino-3-methoxy-phenyl)-benzthiazol-chlorhydrat - Reduktion von (XXVIII/6) mit Eisenpulver und Salzsäure. Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung. Gelbes Chlorhydrat, Smp. 225 bis 226° C.

b) 4-Nitro-3-methoxy-benzoesäure-o-nitro-thiophenol-ester

1. 4-Nitro-3-methoxy-benzoesäure-o-nitro-thiophenol-ester - Kondensation von o-Nitro-thiophenol mit (XXVIII/a/5). Schwach gelbe Nadeln aus Aethanol. Smp. 149 bis 150° C.
- | | | | | |
|-----------------------|--------------|--------|---|-------|
| $C_{14}H_{10}O_6N_2S$ | berechnet: C | 50,30% | H | 3,02% |
| (302,2) | gefunden : C | 50,63% | H | 3,10% |
2. 2-(4-Amino-3-methoxy-phenyl)-benzthiazol - Cyclisierende Reduktion von (XXVIII/b/1) mit Stannochlorid und Salzsäure. Freie Base durch Zugabe überschüssiger Natronlauge. Hellgelbe Nadeln aus Aethanol/Wasser. Smp. 147 bis 148° C.
- | | | | | |
|---------------------|--------------|--------|---|-------|
| $C_{14}H_{12}ON_2S$ | berechnet: C | 65,60% | H | 4,72% |
| (256,3) | gefunden : C | 65,61% | H | 4,66% |

(XXIX) 1-(Benzthiazolyl-3-methoxy-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure - (XXVIII) diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure. Dunkelbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser

carminrot, Wasser + Salzsäure rotbrauner Niederschlag, Natronlauge dunkelbrauner Niederschlag, konz. Schwefelsäure intensiv rot mit violetter Ablauf, Schwefelsäure + Wasser orangebrauner Niederschlag.

(XXX) Cu-Komplex von (XXIX) mit Kupfersulfat in Wasser - Violett-braunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser violett, Wasser + Salzsäure dunkelbrauner Niederschlag, konz. Schwefelsäure intensiv rot mit violetter Ablauf, Schwefelsäure + Wasser brauner Niederschlag.

(XXXI) Cu-Komplex von (XXIX) mit Kupferacetat in Acetamid - Schwarzbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser violett, Wasser + Salzsäure blaviolett, Natronlauge rotviolett, konz. Schwefelsäure blaurot, Schwefelsäure + Wasser rot.

(XXXII) 2-(4-Amino-3-methoxy-phenyl)-benzoxazol

1. 4-Nitro-3-methoxy-benzoesäure-o-nitro-phenyl-ester - Kondensation von o-Nitrophenol mit (XXVIII/a/5) bei 180 bis 200° C. Beigefarbene Blättchen aus Aethanol/Aceton/Wasser. Smp. 145 bis 146° C.

$C_{14}H_{10}O_7N_2$	berechnet:	C 52,83%	H 3,17%
(318,2)	gefunden :	C 52,94%	H 3,15%

2. 2-(4-Amino-3-methoxy-phenyl)-benzoxazol - Cyclisierende Reduktion von (XXXII/1) mit Stannochlorid und Salzsäure. Freie Base durch Zugabe überschüssiger Natronlauge zur äthanolischen Reaktionslösung. Farblose bis schwach rötliche Nadeln aus Aethanol/Wasser. Smp. 158 bis 159° C.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$	berechnet:	C 69,99%	H 5,03%
(240,3)	gefunden :	C 69,85%	H 5,00%

(XXXIII) 1-(Benzoxazolyl-3-methoxy-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure - (XXXII) diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure. Rötlich braunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser carminrot, Wasser + Salzsäure brauner Niederschlag, Natronlauge orangerot, konz. Schwefelsäure intensiv rot, Schwefelsäure + Wasser brauner Niederschlag.

(XXXIV) Cu-Komplex von (XXXIII) mit Kupfersulfat in Wasser - Violettbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser blassviolett, Wasser + Salzsäure rotbrauner Niederschlag, Natronlauge carminrot, konz. Schwefelsäure intensiv rot mit violetter Ablauf, Schwefelsäure + Wasser braunroter Niederschlag.

(XXXV) Cu-Komplex von (XXXIII) mit Kupferacetat in Acetamid - Schwarzes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser violett, Wasser + Salzsäure rotviolett, Natronlauge rotviolett, konz. Schwefelsäure blaurot, Schwefelsäure + Wasser bläulich-rot.

(XXXVI) 2-(4-Amino-3-methoxy-phenyl)-benzimidazol

1. 4-Nitro-3-methoxy-benzoesäure-o-nitranilid - Kondensation von o-Nitranilin mit (XXVIII/a/5). Gelbe Blättchen aus Eisessig. Smp. 174 bis 175° C.

$C_{14}H_{11}O_6N_3$	berechnet:	C 53,00%	H 3,50%
(317,3)	gefunden :	C 53,06%	H 3,47%

2. 2-(4-Amino-3-methoxy-phenyl)-benzimidazol - Cyclisierende Reduktion von (XXXVI/1) mit Stannochlorid und Salzsäure. Beigefarbene Blättchen aus Aethanol/Wasser. Smp. 197 bis 198° C/214 bis 215° C.

$C_{14}H_{13}ON_3$	berechnet:	C 70,27%	H 5,48%
(239,3)	gefunden :	C 70,25%	H 5,45%

(XXXVII) 1-(Benzimidazolyl-3-methoxy-benzol-4-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure - (XXXVI) diazotieren und kuppeln mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure. Violettbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser carminrot, Wasser + Salzsäure rotbrauner Niederschlag, Natronlauge orangerot, konz. Schwefelsäure intensiv rot, Schwefelsäure + Wasser brauner Niederschlag.

(XXXVIII) Cu-Komplex von (XXXVII) mit Kupfersulfat in Wasser - Dunkelviolettbraunes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser violett, Wasser + Salzsäure dunkelbrauner Niederschlag, Natronlauge carminrot, konz. Schwefelsäure intensiv rot mit violetter Ablauf, Schwefelsäure + Wasser carminroter Niederschlag.

(XXXIX) Cu-Komplex von (XXXVII) mit Kupferacetat in Acetamid -
Schwarzes Pulver. Lösungsfarben in: Wasser violett, Wasser +
Salzsäure rotviolett, Natronlauge violett, konz. Schwefel-
säure violett, Schwefelsäure + Wasser violett.

Die Substantivitätsprüfungen wurden in einem Dyeometer vorge-
nommen und sind für die vorgenannten Farbstoffe in der unge-
kürzten Fassung in Tabellenform zusammengefasst.

CURRICULUM VITAE

Am 6. Dezember 1923 wurde ich, Max Oscar Bohny, aus Frenkendorf, als Sohn des Oscar Bohny, Kaufmann - gestorben am 4. November 1955 - und seiner Ehefrau Josephine geb. Imhof, in Basel geboren. Ab Frühjahr 1931 besuchte ich an meinem Wohnort in Binningen während vier Jahren die Primarschule und darauf ab 1935 das Realgymnasium in Basel, wo ich im Frühjahr 1943 die Maturitätsprüfung bestand. Im Sommersemester 1943 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel für das Studium der Chemie. In den folgenden zwei Jahren wurden meine Studien durch häufigen Militärdienst unterbrochen. 1951 schloss ich den allgemeinen Ausbildungsgang des Chemie-Studiums mit dem Farbstoffexamen ab. Im Sommersemester 1951 begann ich die vorliegende Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger am Institut für Farbenchemie der Universität Basel. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, C. Grob, T. Reichstein, P. Ruggli †, E. Schlittler, R. Wizinger, H. Zickendraht †, H. Zollinger (Chemie); W. Kuhn, H. Mohler (Physikalische Chemie); P. Huber, E. Miescher (Physik); M. Reinhardt (Mineralogie); C. Mason. Von 1945 an musste ich mit Unterbrüchen für mein Studium selbst aufkommen. Seit 1949 arbeite ich als Korrektor auf der Nationalzeitung, allwo ich seit 1954 in provisorischem und seit 1956 in festem Anstellungsverhältnis mit voller Arbeitszeit den Lebensunterhalt für meine Familie und mich verdiene.

